

Original document

## LAMINATE CONSISTING OF THERMOPLASTIC POLYMER COMPOSITION

Publication number: JP2002096426

Publication date: 2002-04-02

Inventor: MAEDA SHIZUO; ISHIIHARA KOICHI; WADA KOICHI; SASAKI HIROMITSU; TAKAMATSU HIDEO

Applicant: TOYO CLOTH CO; KURARAY CO

Classification:

- international: *D06N3/08; B32B27/00; C08K5/00; C08L23/04; C08L23/10; C08L53/02; D06N3/18; D06N3/00; B32B27/00; C08K5/00; C08L23/00; C08L53/00; (IPC1-7): B32B27/00; C08K5/00; C08L23/04; C08L23/10; C08L53/02; D06N3/08; D06N3/18*

- european:

Application number: JP20000291849 20000926

Priority number(s): JP20000291849 20000926

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

### Abstract of **JP2002096426**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve a balance of flexibility, scratch resistance, and abrasion resistance of a laminate in constituting a resin laminate using a material not containing halogen.

**SOLUTION:** A layer (A) consisting of a thermoplastic polymer composition is laminated as an outer layer which comprises (1) a hydrogenated block copolymer having a number average molecular weight of 30,000-300,000 consisting of a block made of a vinyl aromatic monomer having a number average molecular weight of 2,500-40,000 and a block made of isoprene and/or butadiene having 40 mole % or higher of total amount of 3, 4 linkage and 1, 2 linkage, and (2) a polypropylene resin, wherein a formulation ratio of them is (1)/(2)=95/5 to 5/95 by weight. As an inner layer, at least one layer (B) is laminated selected from a styrenic thermoplastic polymer composition having a Shore A hardness of 0-60, an olefinic thermoplastic polymer composition, and/or their foams.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-96426

(P2002-96426A)

(43) 公開日 平成14年4月2日 (2002.4.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
B 3 2 B 27/00	1 0 4	B 3 2 B 27/00	1 0 4 4 F 0 5 5
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 F 1 0 0
C 0 8 L 23/04		C 0 8 L 23/04	4 J 0 0 2
23/10		23/10	
53/02		53/02	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-291849 (P2000-291849)	(71) 出願人	000222255 東洋クロス株式会社 大阪府泉南市樽井6丁目29番1号
(22) 出願日	平成12年9月26日 (2000.9.26)	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
		(72) 発明者	前田 静男 大阪府泉南市樽井6丁目29番地1号 東洋 クロス株式会社内
		(74) 代理人	100087077 弁理士 藤芳 寛治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性重合体組成物からなる積層体

(57) 【要約】

【目的】ハロゲンを含まない素材を用いて、樹脂積層体を構成するにあたり、積層体の柔軟性と耐スクラッチ性、耐磨耗性のバランスを向上させること。

【構成】(1) ビニル芳香族モノマーからなる数平均分子量が2500~40000のブロックと、イソプレン及び/又はブタジエンからなり、3, 4結合及び1, 2結合の合計量が40モル%以上であるブロックより構成される数平均分子量が30000~300000であるブロック共重合体の水添物と(2) ポリプロピレン系樹脂よりなり、それら配合割合が、(1)/(2)=95/5~5/95(重量比)である熱可塑性重合体組成物からなる層(A)を少なくとも一層と、ショアA硬度が0~60であるスチレン系熱可塑性重合体組成物、ショアA硬度が0~60であるオレフィン系熱可塑性重合体組成物、及び/又はこれらの発泡体から選ばれる層(B)を少なくとも一層積層してなる積層体で、層(A)が少なくとも一方の外層である積層体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(1) ビニル芳香族モノマーからなる数平均分子量が2500~40000のブロックと、イソプレン及び/又はブタジエンからなり、3, 4結合及び1, 2結合の合計量が40モル%以上であるブロックより構成される数平均分子量が30000~300000であるブロック共重合体の水添物と(2) ポリプロピレン系樹脂よりなり、それらの配合割合が、(1)/ (2) = 95/5~5/95 (重量比) である熱可塑性重合体組成物からなる層(A) を少なくとも一層と、ショアA硬度が0~60であるスチレン系熱可塑性重合体組成物、ショアA硬度が0~60であるオレフィン系熱可塑性重合体組成物、及び/又はこれらの発泡体から選ばれる層(B) を少なくとも一層を積層してなる積層体で、層(A) が少なくとも一方の外層であることを特徴とする積層体。

【請求項2】請求項1において、層(B) 中のスチレン系熱可塑性重合体組成物がビニル芳香族モノマーからなるブロックと、共役ジエン化合物を主体とするブロックより構成され、数平均分子量が50000~150000であるブロック共重合体の水添物100重量部、ゴム用軟化剤50~150重量部、ポリオレフィン系樹脂0~50重量部からなり、230℃、2.16kg荷重でのメルトフローレートが5g/10分以上となるスチレン系熱可塑性重合体組成物であることを特徴とする積層体。

【請求項3】布帛、紙、不織布、フィルム等から選ばれる支持体上に請求項1もしくは請求項2に記載の積層体を積層してなる合成皮革または人工皮革。

【請求項4】ポリウレタン系樹脂で表面処理された請求項3に記載の合成皮革または人工皮革。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は燃焼時に有毒ガスが発生しない、ハロゲンを含まない熱可塑性重合体組成物からなる積層体に関し、特に家具、自動車用内装材、音響器材料、装丁材、靴、鞆、袋、玩具、文房具、あるいはその他雑貨類に適した柔軟で耐久性のある積層体を提供するものである。尚、以下では積層体を単にシートと云う場合があり、シートは厚さの薄いフィルムを包含する

【0002】そして前記シートとは、単体のシートの場合だけでなく、複合シート、例えば、前記組成物の熱溶解成形時に他の支持体(布帛、紙、不織布、多種樹脂フィルム等)の上に出し、貼着させる複合化、あるいは共押し出しによる複合化、さらに複合化のあと、加熱炉に導いて熱可塑性組成物を発泡させて発泡複合シートとする場合、単体シートに熱または接着剤によるラミネートも含む。そして、得られたシートに対し、目的に応じて表面処理として柄プリント、ベタプリント等のグラビア

印刷を行ったり、エンボス加工を施したり、裏面に粘着加工を行う様な加工は適宜なし得る。

【0003】

【従来の技術と解決課題】従来から、可塑剤の添加量による硬度の調整が容易で、柔軟で耐久性があり、安価であるなどの理由から塩化ビニル樹脂からなるシートが広く用いられてきた。これは塩化ビニル樹脂に可塑剤としてジオクチルフタレートその他、安定剤、充填剤、顔料および発泡剤等を加えて得られた可塑化塩化ビニル樹脂組成物を布帛、不織布、紙、フィルムなどの支持体シート上に貼着し、製造されている。しかしながら、この可塑化塩化ビニル樹脂組成物からなるシートは、塩素を含有することにより廃棄物燃焼時の塩化水素ガスなどの有毒ガスが発生する可能性があり、また可塑剤を含有することにより、可塑剤の毒性の問題やブリードによるべたつきや汚れがでる等の問題があった。

【0004】また、軟質塩化ビニル樹脂に代わる可塑剤を含まないハロゲン非含有樹脂材料として一般的な熱可塑性ポリオレフィン系エラストマーや低結晶ポリオレフィン樹脂があるが、これらの樹脂は柔軟性と耐スクラッチ性や耐磨耗性を両立することは困難であった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、特定の熱可塑性重合体組成物から成る積層体が柔軟性、耐スクラッチ性、耐磨耗性、成型加工性、その他成型品外観などのバランスに優れていることを見出し、本発明を完成した。

【0006】すなわち本発明は(1) ビニル芳香族モノマーからなる数平均分子量が2500~40000のブロックと、イソプレン及び/又はブタジエンからなり、3, 4結合及び1, 2結合の合計量が40モル%以上であるブロックより構成される数平均分子量が30000~300000であるブロック共重合体の水添物(例えば、株式会社クラレ製、商品名: ハイブラー7125)と(2) ポリプロピレン系樹脂よりなり、それらの配合割合が、(1)/(2) = 95/5~5/95 (重量比) である熱可塑性組成物(層(A)) を、外層に成型することにより、表面に優れた耐スクラッチ性、耐磨耗性を付与すると共に、内層にはショア(Shore) A硬度が0~60であるスチレン系熱可塑性重合体組成物(ビニル芳香族モノマーからなるブロックと、共役ジエン化合物を主体とするブロックより構成され、数平均分子量が50000~150000であるブロック共重合体の水添物、例えば、株式会社クラレ製、商品名: セプトン4033)、ショアA硬度が0~60であるオレフィン系熱可塑性重合体組成物、及び/又はこれらの発泡体から選ばれる、柔軟なシート層(層(B)) を、少なくとも一層成型することにより、積層体の柔軟性と耐スクラッチ性、耐磨耗性のバランスを十分に満たし得ることを発見した。



【0007】尚、層(A)及び／又は層(B)を構成する熱可塑性重合体組成物には更に、他の熱可塑性重合体、抗酸化剤、紫外線吸収剤、滑剤、顔料、発泡剤、フィラーなどを添加してもよい。

【0008】積層体の層構成について説明すると：層(A)／層(B)、層(A)／層(B)／基材、層(A)／層(B)／層(A)などが好ましい組み合わせであるが、層(A)が少なくとも一方の外層であることを特徴として構成される。層(B)／層(A)／基材、層(B)／層(A)／層(B)の様な組み合わせの層構成では目的とする表面の耐スクラッチ性や耐摩耗性が得られない。

#### 【0009】層(A)の説明

本発明の層(A)を構成する組成物におけるポリプロピレン系樹脂としては、公知のものを使用することができ、ホモポリプロピレン、ランダムポリプロピレン、ブロックポリプロピレンの何れであってもよい。また、ポリプロピレン系樹脂は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。一方、ブロック共重合体の水添物としては、例えば特開平2-300218号公報に記載されているものを使用することができる。

【0010】本発明の層(A)を構成する組成物は、単軸押出機、二軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー、ロールなどの混練機を用いて調製することができる。

#### 【0011】層(B)の説明

本発明の層(B)は、ショアA硬度が0～60であるスチレン系熱可塑性重合体組成物、オレフィン系熱可塑性重合体組成物、及び／又はこれらの発泡体からなる。ショアA硬度が60より大きい熱可塑性重合体組成物からなる層(B)を使用した場合は、目的とする柔軟性が良好なシートにならない。

【0012】本発明の層(B)に用いられるスチレン系熱可塑性重合体組成物には、公知のものを使用することができるが、ビニル芳香族モノマーからなるブロックと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックより構成され、数平均分子量が50000～150000であるブロック共重合体の水添物100重量部に対し、ゴム用軟化剤50～150重量部、ポリオレフィン系樹脂0～50重量部からなり、230℃、2.16kg荷重でのメルトフローレートが5g/10分以上のものを使用した場合には、特に柔軟性、カレンダー加工性、発泡性に優れたシートが得られるので好ましい。

【0013】また、層(B)に用いられるオレフィン系熱可塑性重合体組成物には、ポリエチレン(高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状ポリエチレン)、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン(ランダム)共重合体、エチレン-ブテン(ランダム)共重合体、エチレン-メチルメタアクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン酢酸ビニル共

重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン系アイオノマー樹脂などを主体とするもの、熱可塑性オレフィン系エラストマー(硬質成分：ポリプロピレン、軟質成分：エチレン/プロピレンゴム等)等がある更に第3成分等を加えて構成成分を多様化したものであってもよい

【0014】本発明の表面処理について：本発明の成形シート表面には、目的に応じて表面処理を施すことができるかかる表面処理とは、耐スクラッチ性あるいは皮革様の表面タッチを付与するもので、好ましくはウレタン系樹脂を使用するかかるウレタン系樹脂は、ポリオールとジイソシアネートとを反応させたものであって、ポリオールとしては、両末端に水酸基を有するポリエステルポリオールやポリエーテルポリオールなどを使用することができ、また、ジイソシアネートとしては、2,4-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートや脂肪族ジイソシアネートを使用することができるまた、かかる反応系に、1,6-ブタンジオール、ヒドラジン、ヘキサメチレンジアミン、などの脂肪族アミンを鎖伸長剤として混合してもよいかかるウレタン系樹脂として、特に脂肪族有機ジイソシアネートとポリカーボネート系ジオールあるいはポリエーテル系ジオールを用いてなる樹脂は、耐加水分解性や耐変色性を改善する効果を発揮する

【0015】かかる表面処理は、グラビアコーター、ナイフコーターなどの公知の方法で実施することができる表面処理での樹脂層の厚さは、好ましくは3～40μm、さらに好ましくは5～20μmの範囲がよい

#### 【0016】

#### 【発明の実施態様】

【実施例1】下記の表1に示す配合の樹脂配合物(b)をバンバリーミキサーにより5分間混練し、続いて2本ロールのウォームアップロールにより6分間混練し、しかるのち逆L字形4本ロールカレンダーにより、上記配合物をエステル・レーヨン製両面メリヤス編物(目付量200g/m<sup>2</sup>)の生地からなり下引き加工を施した支持体シートの下引き面に0.3mmの厚みに貼着した

【0017】次に下記の表2に示す配合の配合物(a)をバンバリーミキサーにより5分間混練し、続いて2本ロールのウォームアップロールにより6分間混練し、しかるのち逆L字形4本ロールカレンダーにより上記配合物を支持体シートと樹脂配合物(b)とからなる積層物の配合物(b)からなる層上に0.2mmの厚みに重ねて貼着することにより本発明の積層シートを作成した下記表1に示すものが、内層(層B)の配合(配合物(b))を示し、表2が外層(層A)の配合(配合物(a))を示す。

#### 【0018】

## 表1 (配合物 (b))

スチレン-共役ジエンブロック共重合体の水素添加物

(株式会社クラレ製 商品名 セプトン4033) 100重量部

パラフィンオイル

(出光石油化学株式会社製 商品名 PW380) 100重量部

ポリプロピレン

(日本ポリオレフィン株式会社製 商品名 PH943B) 30重量部

発泡剤

(大塚化学株式会社製 商品名 AZ-H) 11.5重量部

フェノール系抗酸化剤

(旭電化工業株式会社製 商品名 AO-60) 0.23重量部

ホスファイト系抗酸化剤

(旭電化工業株式会社製 商品名 PEP-36) 0.23重量部

アクリル系滑剤

(旭電化工業株式会社製 商品名 LS-5) 0.69重量部

顔料

(東洋インキ製造株式会社製 商品名 TEカラー) 11.5重量部

【0019】

## 表2 (配合物 (a))

スチレン-イソプレンブロック共重合体の水素添加物

(株式会社クラレ製 商品名 ハイブラー7125) 100重量部

ポリプロピレン

(日本ポリオレフィン株式会社製 商品名 PH943B) 100重量部

フェノール系抗酸化剤

(旭電化工業株式会社製 商品名 AO-60) 0.2重量部

ホスファイト系抗酸化剤

(旭電化工業株式会社製 商品名 PEP-36) 0.2重量部

アクリル系滑剤

(旭電化工業株式会社製 商品名 LS-5) 0.6重量部

顔料

(東洋インキ製造株式会社製 商品名 TEカラー) 10重量部

【0020】上記で得られた積層シートにおいて配合物 (a) からなる層の表面にプライマー (三井石油化学工業製 商品名 ユニストール 「P-801」) をグラビアコーター (120線/平方インチ) により塗布 (ドライ付量  $2.5 \text{ g/m}^2$ )、乾燥し、次いでウレタン系表面処理剤 (大日本インキ化学工業製 商品名 「CRISVON3354」100重量部と顔料5重量部の混合物を塗布 (ドライ付量  $2.5 \text{ g/m}^2$ )、乾燥した。しかるのち、この積層シートを温度  $210^\circ\text{C}$  の発泡炉に2分間通して配合物 (b) からなる層を発泡させ、合計厚み  $0.9 \text{ mm}$  の発泡積層シートを得た。

【0021】次いで上記発泡積層シートの樹脂層表面に  $150^\circ\text{C}$  の温度下でエンボス加工を施して皮革様のシボ

を形成し、更にウレタン系表面処理剤 (大日本インキ化学工業製 商品名 「CRISVON3354」100重量部とマツト剤 (大日本インキ化学工業製 商品名 「HAULAC MAT A-1008」5重量部の混合物を塗布 (ドライ付量  $2.5 \text{ g/m}^2$ )、乾燥し、実施例1の発泡シート状物を得た。このシート状物は柔軟性と耐スクラッチ性、耐磨耗性のバランスに優れていた。

【0022】

【比較例1】上記実施例において、表1の配合物 (b) を下記の表3の配合物 (bb) に変更した以外は実施例1と同様に操作して発泡シート状物を得た。

【0023】

## 表3 (配合物 (bb))

スチレン-共役ジエンブロック共重合体の水素添加物

(株式会社クラレ製 商品名 セプトン4033) 100重量部

パラフィンオイル

(出光石油化学株式会社製 商品名 PW380) 100重量部

ポリプロピレン

(日本ポリオレフィン株式会社製 商品名 PH943B) 200重量部  
発泡剤

(大塚化学株式会社製 商品名 AZ-H) 20重量部  
フェノール系抗酸化剤

(旭電化工業株式会社製 商品名 AO-60) 0.4重量部  
ホスファイト系抗酸化剤

(旭電化工業株式会社製 商品名 PEP-36) 0.4重量部  
アクリル系滑剤

(旭電化工業株式会社製 商品名 LS-5) 1.2重量部  
顔料

(東洋インキ製造株式会社製 商品名 TEカラー) 20重量部

【0024】

様に操作して発泡シート状物を得た。

【比較例2】上記実施例において、表2の配合物を下記の表4の配合物(a a)に変更した以外は実施例1と同

【0025】

表4 (配合物(a a))

ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー

(三井石油化学工業株式会社 商品名 ミラストマー5030N) 100重量部  
フェノール系抗酸化剤

(旭電化工業株式会社製 商品名 AO-60) 0.1重量部

ホスファイト系抗酸化剤

(旭電化工業株式会社製 商品名 PEP-36) 0.1重量部

アクリル系滑剤

(旭電化工業株式会社製 商品名 LS-5) 0.3重量部

顔料

(東洋インキ製造株式会社製 商品名 TEカラー) 5重量部

【0026】以上の実施例と比較例を総合評価すると以下の通りである

	層(B)配合物 の A 硬度	柔軟性	耐スクラッチ性	耐摩耗性
実施例1	37	良好	良好①	良好(5級)
比較例1	96	劣る	良好②	良好(5級)
比較例2	37	良好	劣る③	劣る(2級)

①1000g/mm<sup>2</sup>, ②1000g/mm<sup>2</sup>, ③200g/mm<sup>2</sup>

耐スクラッチ性の評価方法としては、クレメンス型引っ掻き試験機にて実施した。また、耐摩耗性の評価方法としては、JASOM403-83C法にて3000回摩耗テスト後評価を行った。

【0027】

【発明の効果】以上の様に本発明によれば、ハロゲン元素を含まず、柔軟性と耐スクラッチ性、耐摩耗性等のバランスに優れた積層体を提供することができる

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

(参考)

D06N 3/08  
3/18

D06N 3/08  
3/18

(72)発明者 石井原 耕一  
大阪府泉南市樽井6丁目29番地1号 東洋  
クロス株式会社内

(72)発明者 佐々木 啓光  
茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会  
社クラレ内

(72)発明者 和田 功一  
茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会  
社クラレ内

(72)発明者 高松 秀雄  
茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会  
社クラレ内

F ターム(参考) 4F055 AA03 BA13 CA15 CA18 EA22  
EA24 EA26 FA04 FA05 FA12  
FA15 GA06 GA32  
4F100 AJ11 AK03B AK07 AK07A  
AK07D AK12B AK28A AK28D  
AK51 AK51E AK73 AK73A  
AK73D AL02 AL02A AL02D  
AL05A AL05B AL05D AL06A  
AL06D AT00C BA02 BA03  
BA04 BA05 BA07 BA10A  
BA10C BA10E CA01 DG10C  
DG11C DG15C DJ01B EC18  
EJ02 EJ39 GB33 GB81 JA07A  
JA07D JB16B JK12B JK16  
JK17 YY00A YY00B YY00D  
4J002 BB03X BB05X BB06X BB07X  
BB11X BB12X BB15X BB22X  
BB23X BP01W FD026 GC00  
GF00 GN00